

# Generación y Caracterización de Microgrietas en materiales estructurales

E. MENÉNDEZ<sup>1</sup> Y J. DE FRUTOS<sup>2</sup>

<sup>1</sup>IETCC-CSIC. C/ Serrano Galvache, 4 28033 Madrid (emm@ietcc.csic.es)

<sup>2</sup>POEMMA R&D. ETSIT-UPM. Avda. Complutense, 30. 28040 MADRID jfrutos@fis.upm.es

E-mail: emm@ietcc.csic.es

En este trabajo, se estudia como generar de manera acelerada fenómenos expansivos en el interior de materiales cementicios compuestos considerando la posibilidad de utilizar como elementos de adición tanto cenizas volantes como escorias. Se presentan resultados de la monitorización de estos procesos desde su etapa inicial y se caracterizan química, microestructural y cristalográficamente mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de electrones retrodispersados, energías dispersivas de rayos X y porosimetría de mercurio. Estos datos se complementan con valores de comportamiento mecánico de los materiales para determinar su funcionalidad. Como resultado de estos estudios, se propone un modelo de generación y progresión de microgrietas para cada uno de los procesos de alteración estudiado.

*Palabras clave: Envejecimiento, reacción expansiva, microgrietas, propiedades mecánicas*

## Generation and characterization of microcracks in structural materials.

In this paper, we study how to generate and accelerate, expansive phenomena within cementitious composites, considering elements of addition using both fly ash and slag. We present results of monitoring of these processes from the beginning and characterize chemical, microstructural, and crystallographic by X-ray diffraction, backscattering electron microscopy, X-ray dispersive energy and mercury porosimetry. These data are supplemented with values of mechanical behavior of materials to determine their functionality. As a result of these studies, we propose a model for the generation and progression of microcracks for each alteration processes studied.

*Keywords: Aging, expansive reaction, microcracks, mechanical properties*

## 1. INTRODUCCIÓN

Los daños en el hormigón tienen diferentes orígenes y los fondos destinados a su reparación pueden constituir un importante aporte de recursos. Gran parte de hormigón está hecho a medida para el proyecto concreto a que va destinado y a menudo es necesaria la integración de materiales locales de calidad variable, utilizando diseños que no son estándar y, a veces sometidos a la construcción acelerada de procesos que pueden sacrificar la calidad por la velocidad. Según una estadística realizada en Estados Unidos sobre reparación de hormigón en el año 2007, los recursos destinados a este propósito se sitúan entre 18 y 21 miles de millones de dólares anuales. Estos datos inciden sobre la necesidad de realizar una adecuada prevención y diagnóstico de las posibles causas que originan la aparición de deterioros en forma de fisuración, como manifestación externa (1, 2). A nivel europeo podemos estar en torno a los mismos porcentajes, ya que la tipología de las estructuras y los métodos constructivos son similares a los de Estados Unidos, lo que se refleja en la internacionalización de las empresas europeas y, especialmente, españolas que desarrollan numerosos proyectos en toda América del Norte (Estados Unidos y Canadá).

La ASCE (Sociedad Americana de Ingenieros Civiles), en su evaluación de 2009 realizada sobre el estado de las

infraestructuras en EEUU, estimó que para los próximos 5 años será necesaria una inversión superior a los 2,2 billones de dólares para abordar la reparación y el mantenimiento de las estructuras afectadas (3).

Las estructuras de hormigón pueden deteriorarse y perder su funcionalidad por diferentes motivos, si bien mayoritariamente estos procesos de degradación están asociados con las condiciones de exposición ambiental a que se encuentran sometidas las estructuras.

En los estudios realizados sobre el origen de daños en las estructuras solo un porcentaje relativamente pequeño, entre el 15-20%, de los fallos se consideran asociados con una deficiencia de los materiales. No obstante, a lo largo de la vida útil de las estructuras los materiales están expuestos al medioambiente e interaccionan con él, y se ven influidos por las condiciones de uso y cargas a que están sometidos. Por tanto, las alteraciones y daños que se producen en las estructuras de hormigón están asociados con la evolución y deterioro de este material y de los que se encuentren incluidos en él (4).

El origen a que están asociados estos fenómenos de alteración de los hormigones puede ser variado, desde reacciones químicas, procesos físicos, acciones mecánicas,

etc. Gran parte de los fenómenos de alteración del hormigón está asociado al ataque químico, dentro del cual se engloban diferentes procesos. Los procesos de deterioro más importantes están asociados con reacciones y fenómenos que se producen en el interior del material y que generan tensiones disruptivas, que pueden hacer que se supere la resistencia a tracción del hormigón, dando lugar a la formación de fisuras. La aparición de fisuras internas debilita el material haciendo que éste pierda propiedades mecánicas, pero además, produce la apertura de zonas de entrada de agresivos, lo que implica la realimentación de los fenómenos de degradación y acelera el deterioro del material y de la estructura o elemento en el que se encuentra.

Las reacciones y fenómenos expansivos internos en el hormigón presentan diferentes características en función de la zona del material en la que se éste produciendo el origen del deterioro. Si consideramos como las partes fundamentales del hormigón: los áridos, la fase conglomerante (pasta de cemento hidratada y sus componentes) y la red porosa del material (generada durante el proceso de endurecimiento y que evoluciona en el tiempo), podremos distinguir fenómenos expansivos internos que se producen en las diferentes partes del hormigón.

Sin considerar la corrosión de armaduras que está relacionada con la interacción e acero-hormigón, los fenómenos expansivos internos más relevantes que se producen en el hormigón, y que se asocian con reacciones químicas y alteraciones físico-químicas, corresponden a los siguientes (4):

- Reacción árido-álcali: Se origina a nivel de los áridos finos y/o gruesos.
- Ataque por sulfatos: Se origina a nivel de la fase conglomerante.
- Ciclos de hielo-deshielo: Se origina a nivel de la fase porosa.

La consecuencia general de estos fenómenos es la aparición de microfisuras internas en el material, que progresan más o menos en función del tiempo y del grado de exposición, manifestándose exteriormente en el hormigón con diferentes tipos de alteraciones. A pesar de iniciarse a distintos niveles en el interior del hormigón, la manifestación externa de daño puede aparecer de forma similar, siendo las más habituales la presencia de fisuras ramificadas, los desconchones y pérdidas de material o la aparición de

depósitos superficiales. Si analizamos los fenómenos a nivel meso y microscópico, se pueden definir patrones de fisuración, [4,5] que esquemáticamente podríamos relacionar con el grado de definición del deterioro y la microestructura y más específicamente el tamaño de poro presente en el material y su evolución con el daño. Para poder hacer este estudio, es necesario partir del estado microestructural de un material y clasificar los diferentes tipos de poros presentes en el mismo. En la Figura 1 se esquematiza el tipo y tamaño de poro que consideraremos en este trabajo, y en la tabla 1, se recoge la clasificación de los poros para este material en base a diferentes criterios. Entre todos ellos, los datos de la Figura 1 se ajustan al propuesto por Metha (6).

Siendo importante determinar el tipo de alteración del material, cuando este se manifiesta el proceso de deterioro suele estar muy avanzado y en esos casos la capacidad de actuación es muy limitada. Resulta de máximo interés buscar algún procedimiento de análisis de los procesos que permita determinar su presencia en estados iniciales pudiendo tomar medidas preventivas que impidan la progresión del daño o medidas alternativas de prevención. Esto significaría un ahorro considerable en los procesos de mantenimiento de estructuras, y permitiría alargar la vida útil de las mismas. Con este fin, planteamos el proceso de generación de los procesos expansivos antes relacionados desde su inicio hasta procesos de deterioro con manifestaciones exteriores del mismo, y durante todo el proceso analizaremos tanto la progresión de porosidad en el material con la respuesta eléctrica del mismo. De esta forma, plantearemos unos modelos de progresión de daño en el material en función del tipo de fenómeno expansivo implicado y de la respuesta eléctrica, planteando un posible modelo de identificación del tipo y grado de daño presente en el mismo.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Material de ensayo

Para la fabricación de los materiales de referencia y para la generación de los fenómenos expansivos de origen interno se han utilizado pastas, morteros y hormigones. Estas mezclas forman materiales compuestos con una elevada complejidad microestructural, decidiéndose para cada tipo de patología los tipos y las características de las mezclas a ensayar.

TABLA 1. DIÁMETRO DE TAMAÑO DE POROS DE ACUERDO CON LAS CLASIFICACIONES MÁS FRECUENTEMENTE UTILIZADAS.

Autores	Clasificación de tamaño de poros					
	Tipo	Microporos		Mesoporos		Macroporos
IUPAC	Diámetro	< 2nm		2 – 50nm		> 50nm
Metha (1986)	Tipo	Espacios interlaminares C-S-H		P. capilares (baja a/c)	P. capilares (alta a/c)	Huecos
	Diámetro	1 – 3nm		10 – 50nm	3 – 5µm	50µm – 1mm
Mindess y col. (2002)	Tipo	Poros de gel		Poros interlaminares		
				Poros capilares		
	Diámetro	< 0,5nm	0,5 – 2,5nm	2,5 – 10nm	10 – 50nm	50nm – 10µm
						0,1 – 1mm

Como materiales de referencia se analizaron todos los tipos de mezclas utilizados en los diferentes procesos de alteración, es decir pasta de cemento sin adición, pasta de cemento con adición de ceniza volante y pasta de cemento con escoria de horno alto. Además, se ensayó mortero fabricado con cemento sin adición y arena silícica estándar. Por su parte, el hormigón se fabricó con cemento sin adición y diferentes fracciones de árido silícico, caracterizado como no reactivo y no sensible a las heladas.

Para la generación y análisis de la reacción árido-álcali se ensayaron morteros y hormigones. En el caso de los morteros se utilizaron dos dosificaciones de árido potencialmente reactivo (calcedonia), 100% y 50%. Por su parte, se fabricaron dos tipos de hormigones, un hormigón con árido fino potencialmente reactivo (calcedonia) y árido grueso no reactivo (igual al árido de referencia) y viceversa, es decir, un hormigón con árido fino no reactivo (igual al árido de referencia) y árido grueso potencialmente reactivo (calcedonia).

En lo que se refiere a la generación del ataque por sulfatos se ensayaron morteros y hormigones, fabricados en ambos casos con el árido de referencia.

Para analizar la alteración por ciclos de hielo-deshielo se estudiaron pastas con distintos tipos de cementos, ya que la fase porosa donde se inicia y progresa este tipo de alteración puede verse modificada en gran medida por el tipo de componentes presentes en la pasta. Las pastas ensayadas, similares a las de referencia, fueron fabricadas con cemento sin adición, cemento con adición de ceniza volante y cemento con adición de escoria de horno alto. Se seleccionaron estas adiciones por ser de las más utilizadas a nivel mundial y especialmente en España, y porque su microestructura es muy diferente, lo que permite analizar más profundamente

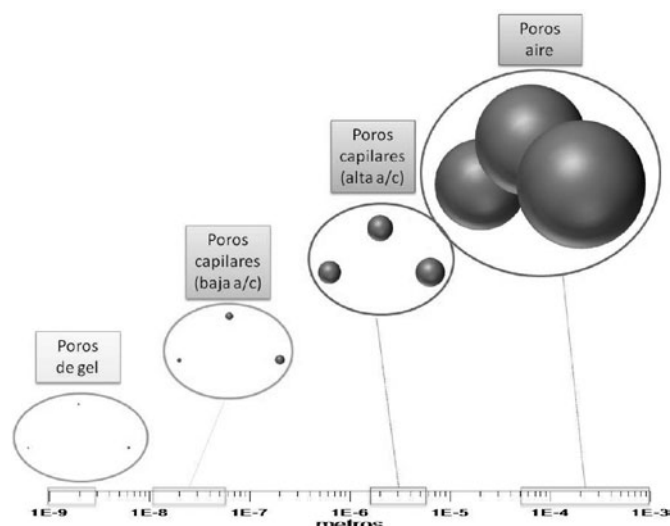


Figura 1. Clasificación de las principales familias de poros existentes en el hormigón [4].

los factores que influyen a la hora de monitorizar y modelizar el proceso de deterioro. Así mismo, se ensayaron morteros y hormigones fabricados con áridos similares a los de referencia.

Se fabricaron pastas con una relación agua/cemento de 0,5; morteros con relación árido:cemento 3:1 y relación agua/cemento también de 0,5 y hormigones con una dosificación de 420kg/m<sup>3</sup> de cemento, relación agua/cemento de 0,5 y una relación árido grueso:árido fino de 60:40.

La denominación y características de cada mezcla ensayada se recogen en la Tabla 2.

TABLA 2. DESCRIPCIÓN Y DENOMINACIÓN DE LAS MEZCLAS ENSAYADAS.

Tipo y denominación de las mezclas ensayadas y porcentajes relativos de los componentes									
Tipo de alteración	Nombre	Tipo de cemento			Tipo de árido				Tipo de mezcla
		Sin adición	Cenizas volantes	Escorias	Silíceo (no reactivo)		Calcedonia (reactivo)		
					fino	grueso	fino	grueso	
Referencia (sin alteración)	PI	100							Pasta
	PV	91	9						Pasta
	PS	88		23					Pasta
	M-R	100			100				Mortero
	H-R	100			40	60			Hormigón
Reacción árido-álcali	ASR-M50-R	100			50		50		Mortero
	ASR-M100R	100					100		Mortero
	ASR-M50	100			50		50		Mortero
	ASR-M100	100					100		Mortero
	ASR-HAF	100				60	40		Hormigón
	ASR-HAG	100			40			60	Hormigón
Ataque por sulfatos	SU-M	100			100				Mortero
	SU-H	100			40	60			Mortero
Ciclos de hielo-deshielo	HD-PI	100							Pasta
	HD-PV	91	9						Pasta
	HD-PS	88		12					Pasta
	HD-M	100			100				Mortero
	HS-H	100			40	60			Hormigón

Sobre los diferentes materiales de partida, y sobre las muestras una vez conformadas, se han realizado entre otros, estudios composicionales, microestructurales y de caracterización de fases cristalinas. A modo de ejemplo, en la Figura 2 se recogen los análisis realizados para las cenizas volantes utilizadas como adición.

Y en la Figura 3, se recogen los datos de caracterización del cemento CEM II/A-V 42,5 que está compuesto principalmente por clinker y adición de cenizas volantes, además del yeso y componentes minoritarios, en los cementos tipo II/A. La sustitución de clinker está comprendida entre el 6% y el 20%, con un máximo de componentes minoritarios del 5% y una proporción de clinker entre el 80% y el 94%. La composición, el análisis químico y las propiedades físicas (determinados de acuerdo con las especificaciones del RC-08 (7), respectivamente) y mecánicas (norma UNE EN 196-1) se recogen junto con el espectro de Difracción de Rayos X utilizado para identificar la fases cristalinas mayoritarias, que en este caso corresponden a silicatos y aluminatos cálcicos, así como ferrito-aluminatos cálcicos y yeso.

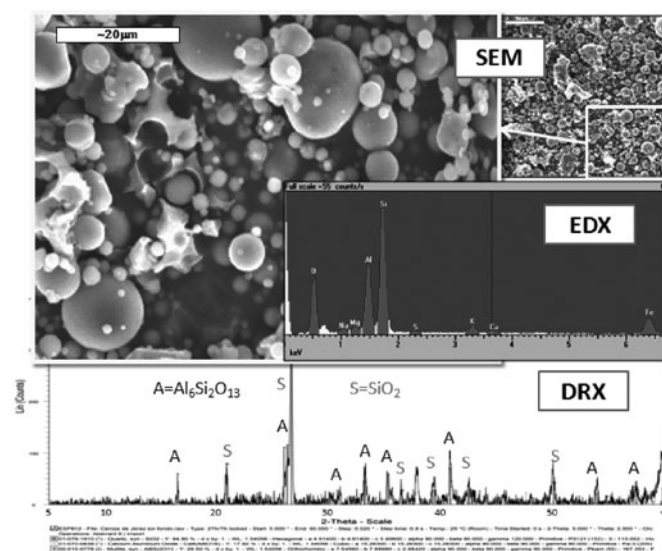


Figura 2. SEM, EDX y DRX de la ceniza volante utilizada. Queda patente que se trata de una ceniza silícea.

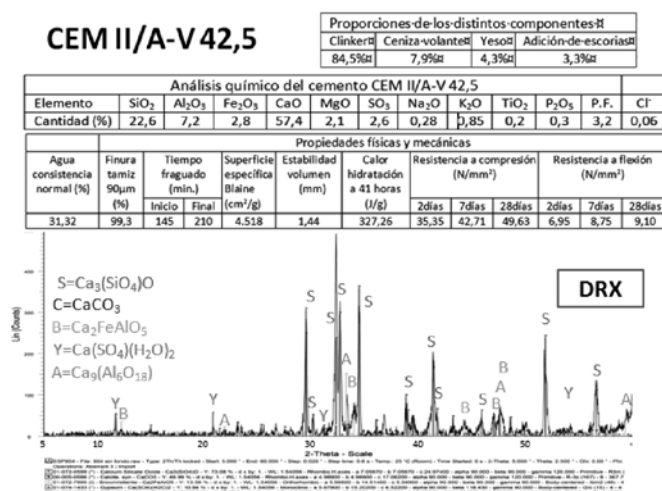


Figura 3. Resultados de la caracterización del cemento CEM II/A-V 42,5.

## 2.2 Ensayos para la generación controlada de alteraciones en hormigón debido a reacción árido-álcali, ataque por sulfatos y ciclos de hielo-deshielo

Se han desarrollado diversos ensayos para generar, de forma controlada, los fenómenos expansivos a estudiar, correspondientes a la reacción árido-álcali, el ataque por sulfatos y los ciclos de hielo-deshielo (4,6). Para generar estos fenómenos y estudiar la evolución del daño en los materiales multifásicos en base cemento, se han tenido en cuenta las siguientes cuestiones:

- Los factores que influyen en el desarrollo de cada uno de los procesos expansivos.
- El tipo de materiales constituyentes de los morteros y hormigones y su sensibilidad con relación a los procesos de deterioro estudiados.
- La adecuación de las probetas de ensayo para la realización de los ensayos destinados al análisis de los procesos de degradación.
- Las características de los materiales y las probetas de ensayo en relación con el análisis integrado de los distintos procesos de alteración, con la formación de microfisuración interna, estudiados.
- Las condiciones de ensayo, si bien deben acelerar la generación del fenómeno de alteración, no deben ser tales que modifiquen de forma significativa el material con relación a lo que se produce en obra; ya que el fin último de estos ensayos es predecir, distinguir y monitorizar estos fenómenos en elementos y estructuras reales.
- El tiempo de ensayo debe ser elevado, de tal manera que los procesos de alteración se producen en condiciones semi-aceleradas. Si bien esto hace que los fenómenos generados de generación de microfisuras internas sean más realistas, también hace que sea necesario más tiempo de ensayo para la iniciación y producción del deterioro.

Además de los ensayos realizados para la generación controlada de los fenómenos de degradación asociados con la microfisuración interna de materiales compuestos en base cemento, se han ensayado materiales y mezclas similares sin generar la degradación por microfisuración. Estas mezclas corresponden a los materiales de referencia, en los que no se ha producido degradación y, por tanto, sirven para contrastar los resultados obtenidos en los materiales alterados. Después del curado inicial, las probetas de referencia se han mantenido bajo agua, tratada para evitar la lixiviación de elementos desde el material, todo el tiempo hasta cada uno de los ensayos y determinaciones a efectuar. La temperatura de los tanques con las probetas durante el ensayo es de 20±2°C.

Para cada uno de los procesos de alteración a estudiar se han desarrollado los siguientes ensayos:

### 2.2.1 PROCEDIMIENTO DE ENSAYO ACELERADO PARA LA GENERACIÓN DE REACCIÓN ÁRIDO-ÁLCALI:

Con relación a este fenómeno se ha provocado el desarrollo de la reacción sílice-álcali, ya que ésta es la más compleja de estos fenómenos y a su vez es la que de forma más habitual se encuentra en estructuras de hormigón. Las características del procedimiento de ensayo son las siguientes:



- Probetas de mortero y hormigón con calcedonia como árido potencialmente reactivo, ajustando la presencia de álcalis al 1,25% de  $\text{Na}_2\text{O}$  equivalente del cemento, para incrementar la cantidad de alcalinos disponibles en los morteros y hormigones y facilitar la aparición del fenómeno de alteración. Después de la fabricación y curado inicial de las probetas los morteros y hormigones objeto de ensayo se han mantenido a en cámara húmeda a 100 % de humedad relativa y a  $40\pm 2^\circ\text{C}$ , para potenciar la reacción química y aumentar su velocidad.
- Condiciones de ensayo: Las probetas se sitúan en el interior de contenedores, acondicionados con la temperatura y humedad especificadas, en posición vertical sobre una rejilla situada sobre una base de no menos de 20 mm de agua y separadas al menos 10 mm de esta agua. Así mismo, se evitará el goteo de agua sobre las probetas, con el fin de que no se produzca lixiviación de los álcalis del mortero o del hormigón. La distancia mínima entre probetas será de 15 mm para favorecer la circulación del aire saturado en vapor de agua.
- *Duración del ensayo:* La duración total del ensayo es de 24 meses, habiéndose realizado medidas de los diferentes parámetros analizados a distintos intervalos. Estas medidas se han secuenciado de tal manera que el material esté caracterizado desde que se inicia el fenómeno de alteración y durante la progresión del mismo.

## 2.2.2. PROCEDIMIENTO DE ENSAYO ACELERADO PARA LA GENERACIÓN DE ATAQUE POR SULFATOS:

En cuanto al ataque por sulfatos se ha generado el fenómeno de alteración por ataque externo, que es lo que se produce de forma más habitual en la naturaleza. En cuanto al medio de ensayo se ha seleccionado el sulfato sódico, ya que esta disolución de ensayo no afecta de forma significativa al gel CSH (producto mayoritario de hidratación del cemento) como sucede con el sulfato magnésico; en este segundo caso el ataque que se produce no es estrictamente la formación de ettringita o yeso secundario, sino un ataque generalizado a la pasta de cemento y no la formación de microfisuras, que es el proceso que se trata de generar. Las características del procedimiento de ensayo son las que se indican a continuación:

- *Probetas de mortero y hormigón con cemento con un contenido normal de aluminatos.* Después del amasado y curado de las probetas, éstas se mantienen sumergidas en agua, saturada con  $\text{CaCO}_3$  para evitar lixiviación, durante 28 días a una temperatura de  $20\pm 2^\circ\text{C}$ . Esta temperatura se mantendrá durante todo el ensayo ya que la elevación de la temperatura, si bien puede acelerar la reacción química, también puede producir una descomposición de la ettringita o la inhibición de la formación de ésta mientras los sulfatos enriquecen la pasta cementante.
- *Condiciones de ensayo:* Durante el ensayo las probetas se mantienen en inmersión en la disolución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  con una concentración de 50g por litro de disolución. Esta disolución de ensayo se sustituye cada 14 días, durante los primeros dos meses de ensayo, y cada 28 días a partir del segundo mes. La sustitución de la disolución de ensayo inicial permite mantener el pH constante, a pesar de la lixiviación de álcalis que se produce preferentemente

en este periodo, y mantener la concentración de sulfatos en valores constante, teniendo en cuenta que se produce una penetración de sulfatos en el mortero u hormigón. La relación líquido/sólido es de como mínimo 2:1. Las probetas se sitúan en posición horizontal en la cámara de ensayo, con una separación mínima entre probetas de 15 mm.

- *Duración del ensayo:* La duración total del ensayo es de 24 meses, habiéndose realizado medidas de los diferentes parámetros analizados a distintos intervalos. Estas medidas se han secuenciado de tal manera que el material esté caracterizado desde que se inicia el fenómeno de alteración y durante la progresión del mismo.

## 2.2.3. PROCEDIMIENTO DE ENSAYO ACELERADO PARA LA GENERACIÓN DE ALTERACIÓN POR CICLOS DE HIELO-DESHIELO:

La generación de alteración por fenómenos de hielo-deshielo se realizó sometiendo al material a sucesivos ciclos de congelación y descongelación en agua, sin sales de deshielo, con la intención de producir microfisuración interna y no descamación superficial. Este fenómeno de microfisuración está influenciado esencialmente por la red porosa formada en el material, por lo que la presencia de adiciones en el cemento (cenizas volantes y escorias de horno alto son las más utilizadas) puede producir un significativo cambio en esta red y en el comportamiento del material sometido a ciclos de hielo-deshielo; por tanto en este deterioro se han analizado los siguientes materiales compuestos: pasta sin adición, pasta con adición de ceniza volante, pasta con escoria de horno alto, mortero y hormigón. Las características del procedimiento de ensayo son las que se indican a continuación:

- *Probetas de pasta, mortero y hormigón:* Debido a la influencia en la formación de la red porosa del tipo de cemento se han preparado pastas sin adición y con adición de ceniza volante o escoria de alto horno, además de mortero y hormigón.
- *Pre-acondicionado de las probetas:* Después del amasado y curado de las probetas, éstas se mantienen durante 7 días bajo agua a una temperatura de  $20\pm 2^\circ\text{C}$ . Después de este periodo de curado bajo agua, las probetas se sitúan en una cámara climática a una temperatura de  $20\pm 2^\circ\text{C}$  y una humedad relativa del  $65\pm 5\%$ , durante 20 días, con el fin de estabilizar el contenido de agua en el material antes de aplicar los ciclos de hielo-deshielo. Posteriormente, las probetas se sitúan en los recipientes de ensayo estancos y se rellenan con agua destilada, de manera que ésta cubra la base de la probeta aproximadamente 5mm, manteniéndose en estos recipientes a  $20\pm 2^\circ\text{C}$  durante 3 días; con este proceso se produce una imbibición de agua por capilaridad y la utilización de agua destilada es para evitar la acción que pudieran tener las sales disueltas. Después de este proceso se inician los ciclos de hielo-deshielo.
- *Condiciones de ensayo:* Las probetas para ensayo se mantienen en los recipientes herméticos utilizados para el pre-acondicionado, colocadas en posición horizontal y con una separación mínima entre ellas de 10 mm, con el agua cubriendo aproximadamente 5 mm de la

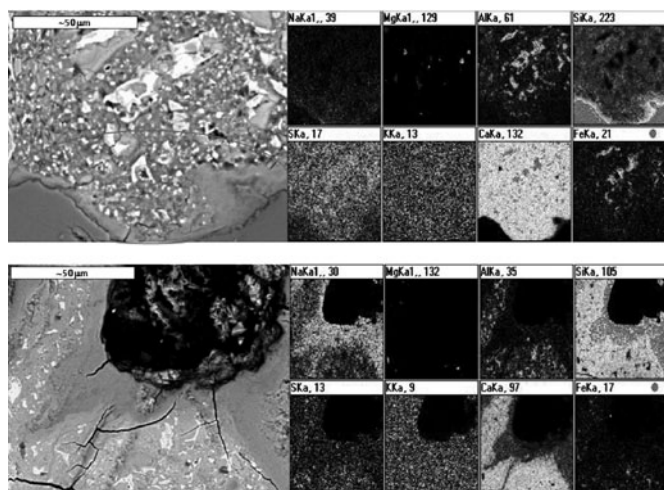


Figura 4. Análisis microestructural y de EDX de material con reacción árido-álcali.

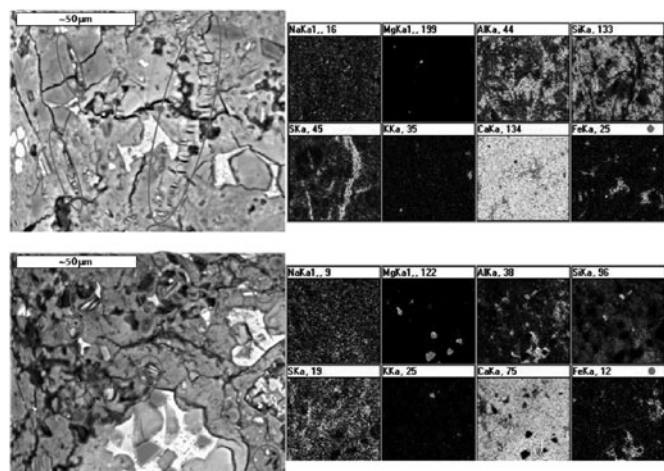


Figura 5. Análisis microestructural y de EDX de material con ataque por sulfatos.

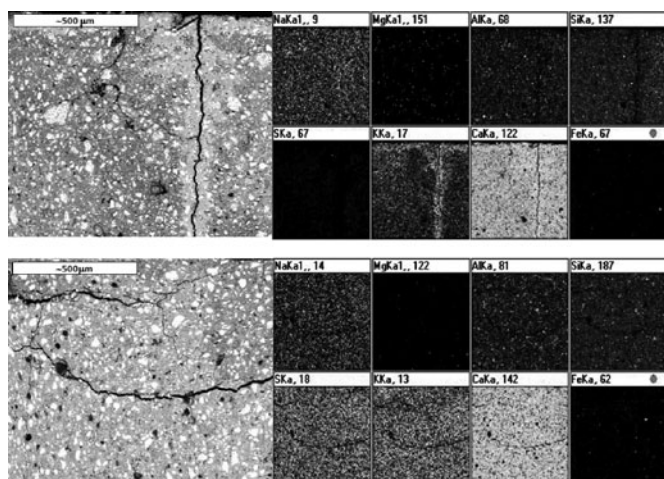


Figura 6. Análisis microestructural y de EDX de material sometido a ciclos Hielo-Deshielo.

base. Las probetas se situarán de tal manera que la cara libre de amasado quede perpendicularmente a la base del contenedor. Los contenedores con las probetas a ensayar se mantienen en la cámara girándolos  $180^\circ$  e intercambiando su posición cada semana. Durante el periodo de descongelación los recipientes se sitúan en un baño de agua a  $20 \pm 5^\circ\text{C}$  de tal manera que el agua, que ha de permanecer a la temperatura indicada y en movimiento, cubra el recipiente hasta la altura total de las probetas y quede  $20 \pm 2$  mm por debajo del borde de los contenedores. Los contenedores se sacan del baño de agua de descongelación 15 minutos antes de iniciar el periodo de congelación de nuevo.

- *Ciclo de hielo-deshielo:* El ciclo de hielo deshielo utilizado es de 24 horas, de tal manera que la parte interna de la probeta esté por encima de  $0^\circ\text{C}$  7 horas como mínimo y 9 horas como máximo durante cada ciclo. La temperatura inferior del ciclo será de  $-20 \pm 2^\circ\text{C}$  y la superior de  $20 \pm 4^\circ\text{C}$ . El periodo de congelación será de 16 horas y el de descongelación de 8 horas.
- *Duración del ensayo:* La duración total del ensayo es de 98 ciclos, habiéndose realizado medidas de los diferentes parámetros analizados a distintos intervalos. Estas medidas se han secuenciado de tal manera que el material esté caracterizado desde que se inicia el fenómeno de alteración y durante la progresión del mismo.

### 2.3 Caracterización microestructural y por energías dispersivas de rayos X

Se han analizado los materiales sometidos a reacción árido-álcali, ataque por sulfatos y ciclos de hielo-deshielo, analizando microestructuralmente la pasta cementante, las interfases árido-pasta, la aparición de microfisuras, y en general los puntos singulares del material relacionados con las alteraciones analizadas. Se ha complementado el estudio mediante microanálisis por energías dispersivas de rayos X, con el fin de observar la posible evolución de la composición y la presencia de fases secundarias generadas como resultado de los procesos de degradación. Se representa la relación silicio/calcio frente a la relación aluminio/calcio, relaciones en las que es posible fijar la composición media del gel C-S-H, de la portlandita (CH), de la ettringita (Aft) y del monosulfoaluminato (AFm). En las Figuras 4, 5 y 6 se representa un caso concreto de estudio para muestras afectadas por reacción árido-álcali, ataque por sulfatos, y ciclos hielo-deshielo respectivamente. Este tipo de estudio nos permite determinar la forma en la que se inician los procesos, la forma en la que progresan y sus causas lo que nos permitirá plantear un posible modelo de generación y progresión de microgrietas en el material.

Hay diferencias muy claras de comportamiento entre los tres procesos de degradación. En el caso de la reacción árido-álcali aunque hay una evolución diferente en el tiempo en morteros y hormigones y en estos en función del tamaño y proporción del árido, el proceso es muy similar en todos ellos. Se observa la aparición incipiente de geles vítreos en interfases árido-pasta en una etapa inicial, y no se aprecia fisuración asociada a su formación ya que son muy incipientes. La cantidad de geles vítreos, en las interfases árido-pasta, aumenta según progresa la reacción

observándose a su vez la formación de microfisuras en su contorno. En los estadios finales del ensayo, la reacción ha progresado significativamente, observándose gran cantidad de geles de reacción árido-álcali en interfases árido-pasta, en el interior de poros y colmatando la pasta cementante, así mismo se forma una importante cantidad de microfisuras en el material, llegando a desprenderse algunos áridos por efecto del debilitamiento de su interfase con la pasta y como consecuencia del proceso de preparación de la muestra (Figura 4). Estos geles formados tienen un aspecto vítreo en las zonas próximas a los áridos o en interior de la pasta y un aspecto microcristalino en las zonas fisuradas o en los huecos o poros (Figura 4). Por su parte, en el análisis elemental de la pasta se observa una evolución de la composición elemental del gel CSH que, según va evolucionando la reacción, presenta una relación silicio/calcio mayor, como consecuencia de la incorporación del silicio migrado por la reacción desde los áridos a la pasta cementante.

En el caso del ataque por sulfato, en las primeras etapas del ataque se observa una pasta muy enriquecida en sulfatos, que se distribuyen homogéneamente en esta, sin que se aprecie todavía la cristalización de ettringita. Posteriormente, se inicia la aparición de cristalizaciones de ettringita, formando nódulos en la pasta cementante, como los que se puede observar en la Figura 4, con una composición asociada rica simultáneamente en calcio, aluminio y azufre. El progreso de la reacción hace que se formen empalizadas de ettringita, como producto principal de reacción, con carácter expansivo. Estas cristalizaciones se forman en interfases árido-pasta, donde tienen espacio para crecer, y en estados más avanzados de la reacción, también se forman en la pasta cementante generando fisuras rellenas por empalizadas de ettringita cristalizadas perpendicularmente a la dirección de la fisuración. En las etapas últimas del ataque se observa, a nivel general, un hinchamiento generalizado de la pasta cementante, con una pérdida de adherencia árido-pasta muy importante y la presencia de numerosas fisuras que atraviesan la pasta cementante y se conectan con las interfases árido-pasta. En cuanto a la composición elemental de la pasta cementante se observa una descalcificación progresiva de la pasta, lo que hace que aumente la relación silicio/calcio y la aparición de zonas con una elevada relación aluminio/calcio a la vez que menor relación silicio/calcio que corresponde a las zonas con una composición próxima a la ettringita, donde se está formando ésta.

Los daños originados por los ciclos hielo-deshielo tienen un comportamiento diferente en cada uno de los materiales estudiados. Como aspectos comunes, a medida que progresa el daño, se observa la aparición de fisuras paralelas entre sí y a su vez paralelas a la superficie de exposición. Igualmente en detalle se observa la formación de fisuras reticulares que progresan por las fases hidratadas de la pasta. A nivel de detalle se observa que la fisuración de la pasta progresa por las zonas porosas y por las interfases entre las partículas densas, como los áridos, las cenizas volantes o las partículas anhidras de clinker (Figura 6). En la composición elemental asociada se observa una composición estable a lo largo del ensayo sin la aparición de nuevas fases o progresión de las ya existentes.

Complementario al análisis microestructural y de EDX, se ha realizado un estudio de porosimetría por intrusión de mercurio para completar el análisis sobre la formación y evolución de microfisuras en el hormigón. Con este fin se han caracterizado muestras de todas las composiciones en diferentes tiempos de cada proceso de degradación. En la Figura 7 se recoge la evolución con el tiempo de muestras de referencia de pasta, mortero y hormigón. Cada una de ellas tiene una porosimetría característica, con variaciones y regiones de interés diferentes para cada una de ellas.

Los materiales con alteración sufren una variación importante en la distribución de tamaño de poros, si bien no es fácil analizar estas variaciones de forma cuantitativa debido a la complejidad de las curvas de distribución de tamaños de poros y su evolución durante el periodo de ensayo (Figura 8). Con el fin de analizar la influencia de los procesos de degradación en esta variación de distribución de poros, se ha aplicado un algoritmo del cálculo segmentando la distribución de poros en intervalos de tamaños de poro y cuantificando las diferencias a lo largo del tiempo de distintos intervalos establecidos. En la Figura 9 aparecen los intervalos considerados para el análisis de la modificación de la red porosa. El intervalo 0, considera poros inferiores a  $0,025\mu\text{m}$ , que corresponde a poros de gel grandes y poros capilares muy pequeños. El intervalo 1 corresponde a poros capilares pequeños (entre  $0,025\mu\text{m}$  y  $0,01\mu\text{m}$ ). El intervalo 2 ( $0,01\mu\text{m}$  y  $1\mu\text{m}$ ) y el intervalo 3 ( $1\mu\text{m}$  y  $10\mu\text{m}$ ) se asocian respectivamente a poros capilares medios y grandes. Los intervalos 4 ( $10\mu\text{m}$  y  $50\mu\text{m}$ ) y 5 ( $50\mu\text{m}$  y  $400\mu\text{m}$ ) corresponden a huecos pequeños y medios respectivamente. Por último, se

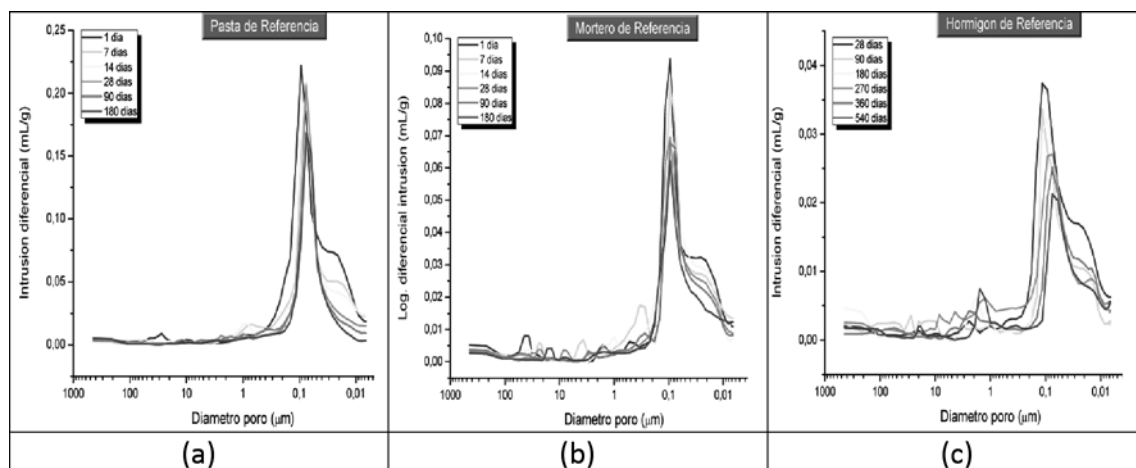


Figura 7. Porosimetría para las muestras de referencia en varios periodos. a) Pasta, b) mortero y c) hormigón.



consideran dos intervalos más amplios el primero (suma 1) considera todos los de tamaño inferior a  $1\mu\text{m}$ , y el segundo (suma2) los de tamaño superior. Para analizar la generación y progresión de las microgrietas, se han analizado en todos los casos las variaciones relativas a los siguientes intervalos:

- 0-1: Variación de la fracción de poros grandes de gel con relación a los poros capilares pequeños
- 1-2: Variación de la fracción de poros capilares pequeños con relación a los medios
- 1-4: Variación de los poros capilares pequeños con relación a los huecos pequeños
- S1-S2: Variación del conjunto de poros de diámetro inferior a  $1\mu\text{m}$  con relación a los diámetros superiores a  $1\mu\text{m}$ .

Las variaciones observadas en los poros capilares, especialmente pequeños y medios se asocian con alteraciones incipientes en el material, relativas al inicio del deterioro y que se manifiestan a nivel de conexiones entre las fases hidratadas y anhidras de la pasta cementante. Mientras que, las variaciones observadas en los poros capilares grandes y los huecos pequeños y medios se asocian con las alteraciones que se manifiestan debido al progreso de los procesos de alteración, la conexión entre microfisuras y la formación de retículas de fisuras en la masa del material alterado.

Se han analizado separadamente, por un lado los morteros y los hormigones sometidos a reacción árido-álcali y ataque por sulfatos y, por otro lado, las pastas y morteros sometidos a ciclos de hielo-deshielo. En los materiales que presentan degradación por este proceso, (Figura 10b) muestran un aumento de los poros capilares pequeños con relación a los capilares medios, lo que se asocia con la colmatación de los poros capilares medios por los geles y la aparición de microfisuración de tamaño de capilares pequeños. Por último, si analizamos la fracción de poros de gel y capilares frente a capilares grandes y huecos (Figura 10c) se observa que el mortero de referencia muestra una progresión lineal ascendente relacionada con la disminución de poros capilares grandes. Sin embargo, en los morteros con reacción se aprecia un comportamiento variable cíclico, que se asocia, igual que en la fracción anterior, con procesos de colmatación o rellenado de grietas por el material activo. En resumen, la modificación de la distribución de tamaños de poros y

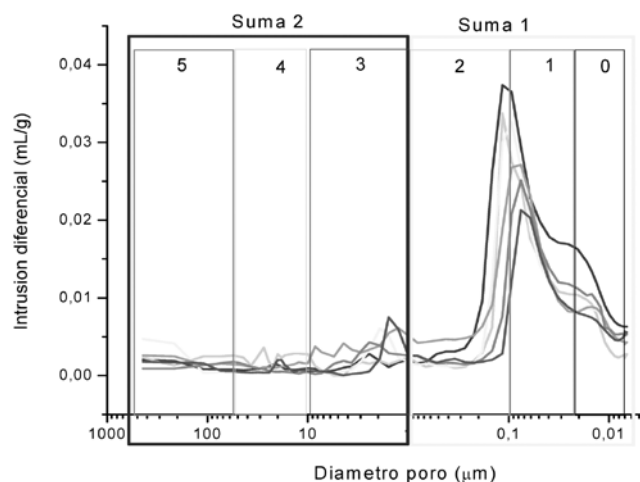


Figura 9. Intervalos para el análisis de la modificación de la red porosa.

la relación entre diferentes familias de poros capilares de distintos tamaños y de huecos, presenta un comportamiento cíclico en los morteros y hormigones alterados con reacción árido-álcali. Estas fluctuaciones periódicas se asocian con el relleno y colmatación de poros capilares con los geles de reacción y la posterior apertura de microfisuras por efecto de la expansión de estos productos de reacción. Estas fluctuaciones se observan antes y, en general, con mayor intensidad cuanto más reacción se ha producido y mayor cantidad de geles se ha formado. Así mismo, se aprecia un importante aumento de los huecos pequeños, asociado con la aparición de microfisuras.

Con respecto al mortero y el hormigón sometidos a ataque por sulfatos, se observa una variabilidad de la fracción de poros grandes de gel con relación a los capilares pequeños asociada con la formación de pequeños núcleos de cristalizaciones y aperturas de pequeños huecos en torno a estos productos neo-formados (Figura 10a), mientras que en general se aprecia un aumento de poros capilares medios, lo que se asocia con la formación de microfisuras, y una disminución de capilares pequeños en el mortero (Figura 10b). Por su parte, la evolución de la fracción de poros capilares pequeños con relación a los huecos pequeños en el mortero presenta un comportamiento diferente con relación al hormigón, mientras que en el mortero

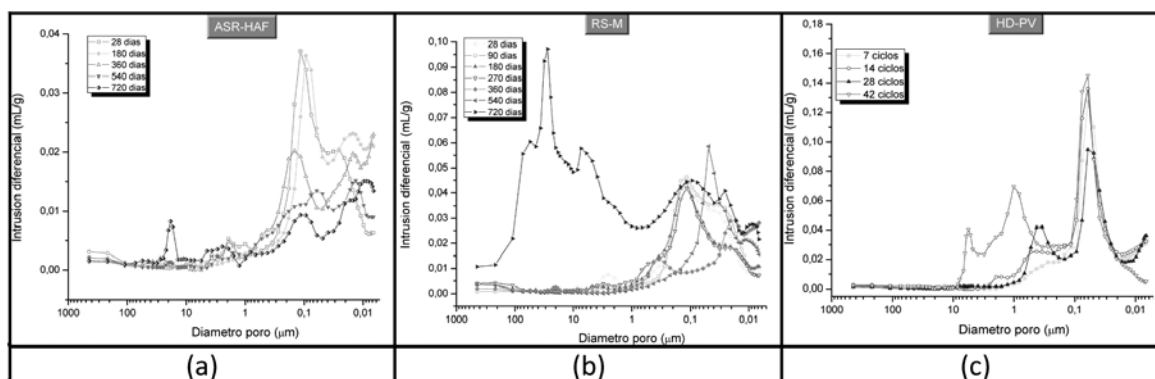


Figura 8. Porosimetría para las muestras sometidas a procesos de degradación en varios periodos. a) Árido-álcali en hormigones de árido fino, b) ataque por sulfatos en morteros y c) ciclos hielo deshielo en pastas con ceniza volante.



se observa un aumento muy significativo de huecos pequeños en las etapas finales del ensayo, en el hormigón este aumento es menos acusado esto se asocia con la formación de huecos y fisuras por efecto de la reacción. De forma general, se aprecia un aumento importante de huecos con relación a los poros capilares en el mortero, por efecto de la reacción, mientras que en el hormigón esta variación no se manifiesta de forma clara (Figura 10c), a pesar de la fisuración y alteración observada en el material.

En las pastas y morteros sometidos a ciclos hielo-deshielo se observa un comportamiento muy diferenciado en la fracción de poros de gel grandes con relación a los capilares pequeños (Figura 11b). La pasta PS, que no presenta alteración significativa, tiene una relación estable en el tiempo, mientras que la pasta PV, que es la más afectada por la alteración, presenta un comportamiento muy distinto del resto de materiales con una importante fluctuación y una disminución de la relación, atribuible a un aumento de los poros capilares pequeños, relacionados con la aparición de microfisuras por efecto de la expansión de los procesos de congelación del agua. Mientras que el resto de materiales (PI, M-PI y M-PV), que presentan una degradación intermedia, tienen un comportamiento similar entre sí y variable a lo largo del ensayo. Por su parte, la fracción de poros capilares pequeños con relación a los

medianos no aporta demasiada información, ya que el material más deteriorado (PV) y menos deteriorado (PS) presenta un comportamiento similar y en el resto de materiales esta relación fluctúa (Figura 11a). Por otra parte, en la fracción de poros capilares pequeños frente a huecos pequeños y en la fracción de poros capilares con relación a los huecos se observa un comportamiento diferenciado de la pasta PV, con relación al resto de materiales, apreciándose un aumento significativo de huecos, debido a la formación de microfisuras en el material por efecto de su deterioro (Figuras 11).

A partir de los estudios anteriores, asumimos que el proceso de degradación asociado a cada uno de los fenómenos estudiados responde a un patrón de comportamiento diferente. De los análisis microestructurales, deducimos que la generación de microfisuras debidas a la acción hielo deshielo, da como resultado una progresión del exterior al interior del material, generándose prácticamente paralelas a la superficie externa sometida a la acción de los ciclos hielo-deshielo. Esta progresión en la generación de las microfisuras es lo que determina que estas fisuras sean mayores cuanto más cerca estén del exterior del material. Por su parte, cuando tiene lugar el ataque por sulfatos, el daño se genera en el interior de la pasta, al menos hasta la profundidad hasta donde el sulfato haya conseguido penetrar. A diferencia de lo que ocurre con

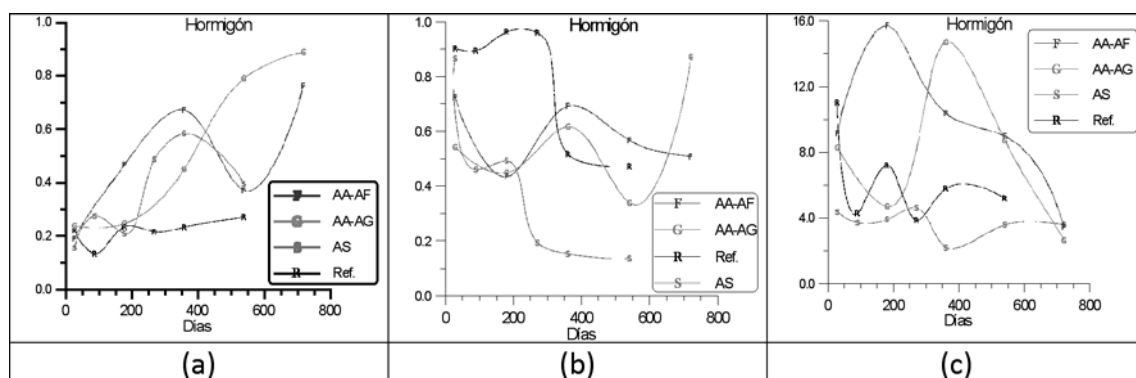


Figura 10. Evolución con el tiempo de muestras de hormigón sometidas a ataque por sulfatos (AS), y álido-álcali usando álido fino (AA-AF) y álido grueso (AA-AG). a) Fracción de poros de gel frente a porosidad capilar pequeña; b) Fracción de porosidad capilar pequeña frente a capilaridad mediana y c) Fracción de poros de tamaño inferior a  $1\mu\text{m}$  frente a poros de tamaño superior a  $1\mu\text{m}$

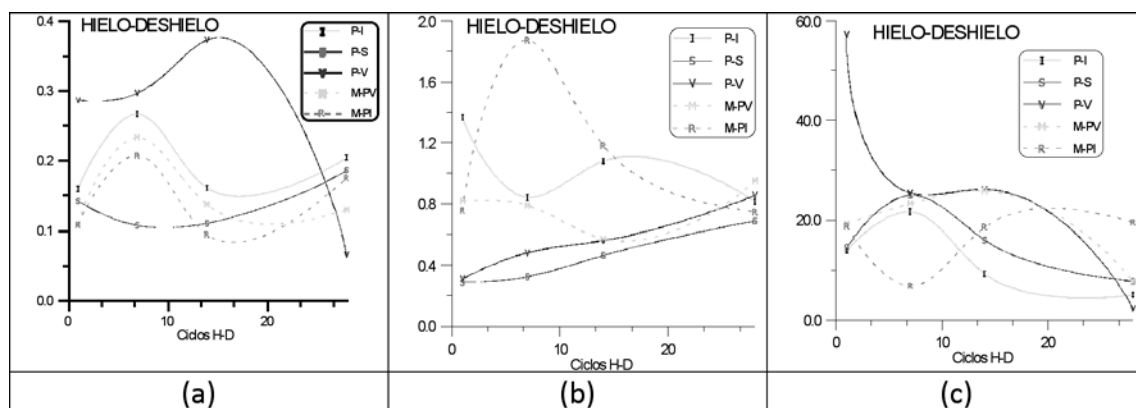


Figura 11. Evolución con el número de ciclos hielo-deshielo, de muestras de pasta de cemento I (PI), de este cemento con adicción de cenizas (PV) y escorias (PS). En trazo discontinuo, se representa la evolución para morteros con la pasta PI (M-PI) y la pasta PV (M-PV). a) Fracción de poros de gel frente a porosidad capilar pequeña; b) Fracción de porosidad capilar pequeña frente a capilaridad mediana y c) Fracción de poros de tamaño inferior a  $1\mu\text{m}$  frente a poros de tamaño superior a  $1\mu\text{m}$



Figura 12. Modelos de generación y progresión de fisuras para los diferentes tipos de fenómenos expansivos

los ciclos de hielo-deshielo potencialmente este daño podría originarse en cualquier parte del material y su progresión no tiene por qué responder a un patrón de microfisuras paralelo a una superficie determinada. Sin embargo, la forma de provocar el fenómeno con la inmersión de las probetas en una disolución activa hace que el daño progrese del exterior al interior. Si tratamos de extrapolar esto a situaciones reales, encontramos que el daño asociado al ataque por sulfatos se potencia por la presencia de agua en el material. Por regla general la entrada de agua en el material es desde el exterior por lo que este comportamiento puede considerarse como general. En el caso de las reacciones árido-álcali, el origen del daño está asociado con la presencia de áridos reactivos. En morteros y hormigones, salvo por defectos de fabricación, los áridos están distribuidos uniformemente, esto hace que la generación de este tipo de daño tenga lugar en el interior del material, distribuido aleatoriamente y por todo el interior del mismo. En la Figura 12 se esquematizan los procesos de generación de microfisuras para cada uno de los tres procesos. Otra diferencia notable cuando analizamos estos tres tipos de fenómenos expansivos está en la presencia o no de reacciones químicas en el material. El proceso de hielo-deshielo es un fenómeno puramente físico con lo que la generación del daño no lleva asociado la formación de nuevas fases, salvo en presencia de sales de deshielo, en cuyo caso el daño está asociado con la descamación superficial y no es objeto de este trabajo. Por su parte, el ataque por sulfatos implica la neo-formación de productos de reacción, como la ettringita. Esto da lugar a la generación de fisuras pero también al cambio en las propiedades electro-mecánicas del material. La presencia de fases secundarias puede alterar la respuesta eléctrica por la presencia de iones. Algo parecido sucede con los daños debidos a las reacciones expansivas asociadas a los áridos. En estos casos, por una parte la generación de geles, que progresan primero rellenando poros y posteriormente creando microfisuras que más tarde se vuelven a rellenar, y por otra con la pérdida de masa y consistencia en el propio árido, lo que puede provocar el colapso de éste.

### 3. CONCLUSIONES

Se ha puesto de manifiesto que la modificación de la red porosa se ve afectada por los fenómenos de degradación. Para facilitar el estudio de la relación de la porosidad con el tipo de daño, se ha propuesto un método de estudio basado en evolución relativa y comparada de familias. Haciendo uso de este modelo, y complementando los resultados con medidas de SEM y EDX se ha puesto de manifiesto que:

- los fenómenos más significativos se producen a nivel del tamaño de poros de gel grandes y de porosidad capilar pequeña y media, entre 0,01 y 1  $\mu\text{m}$ .

- En la reacción árido-álcali estos poros desaparecen de forma notable por la formación de geles que los colmatan hasta la aparición de fisuras,
- En el ataque por sulfatos esta porosidad tiende a cerrarse por la formación de ettringita para comenzar a abrirse nuevamente por efecto de la expansión.
- A nivel de la fracción de poros/fisuras finos (0,005 a 1  $\mu\text{m}$ ) con relación a la de poros/fisuras gruesos (1 a 500  $\mu\text{m}$ )
  - En la reacción árido-álcali desaparecen los poros pequeños de hasta 1  $\mu\text{m}$ , por la formación de geles, y luego la apertura de fisuras hace que se produzca un notable incremento de los superiores a 1  $\mu\text{m}$  y hasta 100  $\mu\text{m}$ ;
  - En el ataque por sulfatos la variación entre poros pequeños y grandes no se modifica en la misma medida, porque las fisuras que aparecen se rellenan casi completamente de productos de reacción.
- Por su parte, en los materiales alterados por ciclos de hielo-deshielo la modificación de la porosidad con el deterioro es progresiva, tendiendo a aparecer poros/fisuras de mayor tamaño con la evolución de éste.

Se han propuesto modelos de generación y progresión de fisuras para los diferentes tipos de fenómenos expansivos analizados.

### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha financiado con el proyecto MAT2010-21088-C03-03 y con el proyecto PIE 200460E475 "Alteración de materiales de construcción debido al desarrollo de reacciones de carácter expansivo interno. Identificación del problema y sus interacciones", del CSIC

### REFERENCIAS

- (1) Concrete damage and repair, Rudick Forensic Engineering, Ed. RDF, USA, winter 2007
- (2) Emmons, P. H., Sordyl, D. J., *The State of the Concrete Repair Industry*, Concrete Repair Bulletin, USA, July / August, 2006
- (3) *Report Card for American Infrastructure*, Ed. ASCE, Washington, EEUU, (2009)
- (4) Menéndez, E. *Evaluación y diagnóstico de estructuras de hormigón afectadas por reacción árido-álcali, ataque por sulfatos y ciclos de hielo-deshielo*. Ed. IECA, Madrid, (2010)
- (5) Aligizaki, K.K. *Pore structure of cement-based materials. Testing, interpretation and requirements*. Taylor & Francis, New York, 2006
- (6) Mehta, P.K. and P.J.M. Monteiro.. *Concrete: Structure, Properties and Materials*. 2nd. Edition. Prentice Hall. New York 1993
- (7) Instrucción para la recepción de cementos (RC-08). R.D. 956/2008. BOE de 19 de junio de 2008

Recibido: 5/08/2011  
Aceptado: 8/11/2011